

(10) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221574

(13) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl <sup>6</sup>	類別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 08 L 25/06	LDW		C 08 L 25/06	LDW
C 08 F 4/48	MFB		C 08 F 4/48	MFB
C 08 K 3/00	KPV		C 08 K 3/00	KPV
5/00	KFW		5/00	KFW
C 08 L 51/04	LKY		C 08 L 51/04	LKY

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全10頁)

(21) 出願番号	特願平8-207657	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)7月19日	(72) 発明者	水城 駿 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-346268	(72) 発明者	平山 孝昌 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)12月13日	(74) 代理人	弁理士 斎藤 鉄也
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

(54) 【発明の名称】 アニオン重合ポリスチレンを含有する難燃樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】 難燃性を有し、かつ流動性と耐衝撃強度のバランスに優れたスチレン系難燃樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 成分(A) アニオン重合によって得られるビニル芳香族重合体を含有する樹脂で連続相が構成されているゴム変性ビニル芳香族重合体99~50重置部、及び成分(B) 難燃剤1~50重量部からなることを特徴とする難燃樹脂組成物。

(2)

特開平9-221574

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(A) アニオン重合によって得られるビニル芳香族重合体を含有する樹脂で連続相が構成されているゴム変性ビニル芳香族重合体99～50重置部、及び成分(B) 難燃剤1～50重置部からなることを特徴とする難燃樹脂組成物。

【請求項2】 成分(A) のアニオン重合によって得られるビニル芳香族重合体が、ゲルバーミューションクロマトグラフィー示差屈折率法による重置平均分子量と数平均分子量の比が2.0以下であり、重置平均分子量が5.0万～20.0万であるリニア構造のビニル芳香族重合体である請求項1記載の難燃樹脂組成物。

【請求項3】 成分(A) のアニオン重合によって得られるビニル芳香族重合体が、ゲルバーミューションクロマトグラフィー光散乱法による重置平均分子量MwLとゲルバーミューションクロマトグラフィー示差屈折率法による重置平均分子量MwRの比が1.10以上5.0以下の分岐状ビニル芳香族重合体である請求項1記載の難燃樹脂組成物。

【請求項4】 分岐状ビニル芳香族重合物が、下式で示される構造であり、枝ポリマーPは分子量分布(Mw/Mn)が1.5以下の鎖長のそろったビニル芳香族重合体であり、重置平均分子量が12万～50万、分子量分布(Mw/Mn)が1.0～3.0の分岐状ビニル芳香族重合体である請求項3項記載の難燃樹脂組成物。  
M-(P)n

(式中、Mは多官能残基またはポリビニル芳香族化合物残基の分岐核、Pはビニル芳香族重合体、nは3～8の整数でありMに結合しているビニル芳香族重合体の本数をあらわす)

【請求項5】 成分(B) の難燃剤がハロゲン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤及び酸化アンチモン及び又はりん系難燃剤である請求項1～4のいずれかに記載の難燃樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は流動性と耐衝撃強度のバランスに優れたスチレン系難燃樹脂組成物に関し、難燃性を要求される種々の成形品、例えば家電製品、OA機械、自動車部品などの成形材料として利用出来るスチレン系難燃樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂は加工性及び種々の物性に優れた安価な成形材料として広く工業的に利用されている。とりわけ弱電機器分野の成形材料用途において難燃性の要求が高く、スチレン系樹脂の難燃化技術も多数出願されている。例えばハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンの組み合わせ(特開平1-182342号公報)、

2

2

エニルエーテルとハロゲン化ビスフェノール型ポリカーボネートオリゴマーの併用で三酸化アンチモンを特定量配合する方法(特開昭58-65741公報)等が挙げられる。

【0003】 しかしながら、これらの方によりポリスチレン系樹脂を難燃化すると物性の低下特に耐衝撃強度の顕著な低下を招いたり、用いる難燃剤によっては、流動性が極度に悪化したりするために耐衝撃性と流動性のバランスにすぐれた難燃樹脂組成物が望まれていた。

10 加えるに近年家電製品は大型化、薄肉化の要請が高まり、これらの要望を満たすために樹脂の機械強度の向上と高流動化が求められている。樹脂の高流動化を達成するために一般的に用いられるミネラルオイルなどの可塑剤を添加する方法は難燃性を低下させると同時に燃焼時の溶融滴下を起こし易くなる。

【0004】 例えればワイド型大型テレビ(28.32.36インチ)の低圧で射出成形可能なハウジング材料に要求される、高流動(MFR 30g/10min以上)のUL94V-0の規格で規定する難燃成形材料を、通常のハイインパクトポリスチレン、高流動性ポリスチレン、難燃剤としてプロム化エボキシ樹脂、流動性改良剤としてパラフィン系ミネラルオイル等を用いて合成しようとすると要求される流動性を満足するためには、ミネラルオイルを樹脂部100重置部に対して4～6重置部以上加える必要がある。多量のミネラルオイルの添加は当然大幅な耐熱性の低下をまねき、樹脂の機械的強度の低下をもたらす。

【0005】 更に難燃性に関するUL94vertical burning testにおいては、この材料は燃焼時滴下がひどくV-O規格の難燃性能は達成が難しく、したがってミネラルオイルなどの可塑剤の添加により樹脂の流動性を改良しようとする方法には限界がある。また樹脂の高流動化をはかる目的で樹脂マトリックスの低分子量化をはかる方法がとられるが、この方法は樹脂の機械的強度低下を招くために樹脂組成物の機械的強度と流動性のバランスをとることが非常に難しくなり、この樹脂を難燃化すると更に脆くなるためにこの方法も実用的でない。

## 【0006】

40 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は高流動性を有しながら高耐衝撃性のスチレン系の樹脂を開発し、なおかつ難燃化後も高度の流動性と耐衝撃強度を保持する難燃樹脂組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はゴム変性ビニル芳香族重合体(以下HIPSと略記)が、そのマトリックスの一部にアニオン重合法によって得られるポリスチレンを一定量以上含有する場合に、きわめて高い流

(3)

特開平9-221574

3

流動性と高耐衝撃性が高いレベルで保持されることを見いたし、本発明を完成した。

【0008】以下更に詳しく本発明を説明する。本発明に用いられる成分(A)であるアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体を含有する樹脂で連続相が構成されているゴム変性ビニル芳香族重合体とは、連続相がスチレンやO-メチルスチレンのような核アルキル置換スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンのような $\alpha$ -アルキル置換スチレン、モノクロロスチレンのような核ハロゲン置換スチレンなどの単独もしくは2種以上のビニル芳香族单重合体を重合して得られる重合体が樹脂連続相を構成し、かつその重合体中にアニオン重合法によって得られる重合体成分が含有されていて、ゴム状重合体が分散相として粒子状で分散しているゴム補強のスチレン系重合体をいう。

【0009】本発明に用いられるアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体とは上記スチレン系のモノマー類をアニオン重合触媒、例えばアルキルリチウム類などにより重合することに得られる重合体である。アニオン重合は重合開始反応が速く、鎖長のそろった単分散のポリマーが得られやすい。通常ポリマー末端に活性金属リチウムが結合したリビング状態になっていて、この活性末端を利用して多官能低分子量化合物と反応させることにより分岐構造を有する星型ポリマーをつくることが可能である。本発明にはこれらアニオン重合でつくられたビニル芳香族単重合体から得られるリニアー構造の重合体、星形構造の重合体が用いられる。

【0010】本発明にいう分岐状構造のビニル芳香族重合体成分とは下式に示される構造の分岐ビニル芳香族重合体である。

M-(P)。  
(式中、Mは多官能化合物残基またはポリビニル芳香族化合物残基の分岐核、Pはビニル芳香族重合体、nは3~8の整数でありMにて結合しているビニル芳香族重合体Pの本数をあらわす)

本発明の分岐状のポリスチレンの腕の数は3~8個の範囲であるが、好みしくは3~6個、更に好みしくは3~4個である。

【0011】連続相をなすビニル芳香族重合体中のアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体の含有量は5重量%以上であり、好みしくは10重量%以上、更に好みしくは20重量%以上である。

【0012】本発明のゴム変性ビニル芳香族重合体の連続相中に含有されるアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体は、その構造がリニアー構造のもの、及び上記の分岐ラジアル構造のものが含まれる。特にリニアー構造のものの最大の特徴は分子量分布で狭いことである。アニオン重合法によって得られるビニル芳香族

4

および極端な低分子量成分やオリゴマーのような成分がなく、したがってラジカル重合のHIPSとブレンドして樹脂連続相中にアニオン重合による重合体成分を導入する場合にはこれら成分を増やすことなく樹脂連続相全体の低分子量化をはかることが可能である。

【0013】また本発明の組成物は難燃樹脂組成物であり、上述のごとく極端な低分子量成分やオリゴマー成分の少ないHIPSは難燃化した際燃焼テスト時滴下しにくいという難燃性能の上からも効果が認められる。

【0014】本発明のアニオン重合法によって得られるビニル芳香族重合体を連続相に含有するHIPSはどのような作り方をしてもかまわない。例えば、通常のHIPSにアニオン重合法で合成した単分散のリニアー構造のビニル芳香族重合体をブレンドする方法。さらにはアニオン重合のカップリング法で合成した分岐、ラジアル型ビニル芳香族重合体をブレンドする方法等が挙げられる。

【0015】本発明に用いられるアニオン重合によって得られるリニアーな構造のビニル芳香族重合体はゲルバーミューションクロマトグラフィー示差屈折率法(GPC-R法ともいう)による重置平均分子量と数平均分子量の比(分子量分布Mw/Mn)が2.0以下のもであり、かつ重置平均分子量が5.0万~20.0万の範囲にあるものである。分子量分布(Mw/Mn)が2.0を超えるとアニオン重合の特徴である単分散性が失われる傾向であり、重置平均分子量が5.0万に満たない場合は樹脂の機械的強度が不足する傾向があり、20万を超える場合には本発明の特徴である流動性が失われる傾向となる。

【0016】本発明のアニオン重合の分岐状ビニル芳香族重合体は後述のHIPS樹脂の連続相のゲルバーミューションクロマトグラフィー(以下GPCと略記)による解析においてGPC-光散乱法による重置平均分子量MwLとGPC-R法による見掛け重置平均分子量MwRの比が1.1以上好ましくは1.2以上であることが必要である。分岐状ビニル芳香族重合体の分岐数が増加するにともない分岐ポリマーの含有量が同一であってもMwL/MwR値は増加するが、本発明の場合分岐数は最高8分岐であり、このことからMwL/MwRは5以下好ましくは4以下である。本発明の(A)成分のHIPSの連続相のGPC光散乱法にもとづく重置平均分子量は12万~50万の範囲にあるのが好ましく、より好みしくは15万~30万、更に好みしくは15万~25万の範囲である。

【0017】アニオン重合カップリング法で本発明の成分(A)の分岐状ビニル芳香族重合体を合成する場合、通常は未カップリング物、2重体、3重体さらにには多重体などの混合物となる。このため、カップリング前のボ

(4)

特開平9-221574

5

がる傾向がある。したがって本発明の分岐状ビニル芳香族重合体の分子量分布は1.0～3.0の範囲であればよい。分岐状ビニル芳香族重合体の場合、カップリング反応により分子量分布は広がるが、カップリング前のポリマーの分子量分布が1.5以下であれば物性に悪影響をおよぼす低分子量成分、オリゴマー成分は増加しないために、ある程度分子量分布は広くてもよい。

【0018】本発明の(A)成分の分散相を成すゴム状重合体とは、そのガラス転移温度が-30℃以下のものを言う。具体例としてはポリブタジエン、ステレン-ブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)などのジエン系重合体、エチレン-ブロピレン-ジエンゴム(EPDM)、アクリルゴムなどを挙げる事が出来る。またポリブタジエンゴムとしては、ハイシスポリブタジエンゴム、ローシスポリブタジエンゴムともに好適に用いることが出来る。さらに上記のポリブタジエンゴム、SBR、NBRはその不飽和2重結合の一部または全部を水素添加したものも用いられる。

【0019】上記(A)成分の一部を成すHIPSの調整は一般には前記のビニル芳香族单量体を上記ゴム状重合体の存在下に、塊状、塊状・懸濁、または乳化重合条件下にラジカル重合することにより得られるが、塊状重合による方法が経済性で優れている。なお塊状重合による場合、少量の不活性溶媒であるエチルベンゼンやトルエンをくわえてもよい。上記の各方法により、ゴム状重合体の存在下にビニル芳香族单量体を重合することにより、ゴム状重合体粒子の周囲にビニル芳香族单量体の一部がグラフトし、かつゴム状重合体粒子の内部に一部のビニル芳香族重合体の粒子が含まれた構造の分散相が形成される。

【0020】分散相はゴム変性ビニル芳香族樹脂組成物の連続相を構成するビニル芳香族重合体の良溶媒、例えばメチルエチルケトンに溶解し、遠心分離操作を施すことにより、分別採取することができる。更に(A)成分のゴム状重合体の成す分散相の平均粒子径は、定法に従い0.1～4.0μmの範囲に調整される。より好ましい粒子径の範囲は0.4～3.0μmである。また分散相粒子の架橋度の目安となるトルエンに対する膨潤指数(Swelling index)は6～14の範囲に調整される。

【0021】本発明の(A)成分の連続相中に含まれるアニオン重合法による分岐状ビニル芳香族重合体は例えば、アニオン重合カップリング法によって効率的につくることが可能である。具体的には前記ビニル芳香族单量体を有機リチウム化合物を用いて炭化水素溶媒中で重合し、得られる活性な片末端ビニル芳香族重合体を多官能化合物によりカップリング反応させる事により得ること

チルリチウム、iso-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウムなどをあげることが出来る。

【0022】またカップリング反応に用いられる多官能化合物は、活性リチウム末端と反応して結合を形成し得る官能基を3～8個有する低分子量化合物である。これら低分子量化合物の例としてはポリハロゲン化合物、ポリエポキシ化合物、ポリカルボン酸エステル化合物、ポリケトン化合物、ポリカルボン酸無水物などをあげることが出来る。具体的にはシリコンテトラクロライド、ジ(トリクロロシリリル)エタン、1,3,5-トリプロモベンゼン、メチルトリクロロ銅、エポキシ化大豆油、テトラグリシル1,3-ビスマミノメチルシクロヘキサン、シウ酸ジメチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、ビロメリット酸トライメチル、2,3-ジアセトニトリルシクロヘキサン、ビロメリット酸二無水物などである。

【0023】上記アニオン重合を実施する際、前記リチウム化合物はビニル芳香族单量体100重量部に対して0.01～1.0重量部加えられる。また上記の多官能化合物は有機リチウムに対して0.5～1.5倍当量添加して反応させる。反応は速やかに進行し、通常数分から数10分で完結する。上記反応溶媒としてシクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、THFなどが用いられる。上記アニオン重合を実施する反応温度としては-30～120℃の範囲で実施される。また重合時間は用いる溶媒や重合温度にもよるが通常は数秒～数時間である。

【0024】上記カップリング反応とは別に、有機リチウム化合物を開始剤に用いてビニル芳香族单量体を炭化水素溶媒中で重合し、重合完結後リビング状態で存在する片末端活性ビニル芳香族重合体を、少量の多官能ビニル芳香族单量体(例えばジビニルベンゼン)を重合開始剤として添加し重合することにより、多分岐のビニル芳香族重合体を合成することができる。本方法においては添加する多官能单量体の割合はモル比で有機リチウムに対して0.1～1.0の範囲である。本方法では分子量分布のやや広い多分岐の実質的には星型ポリマーに近い分岐ポリマーが得られる。

【0025】次に本発明で用いる分岐状ビニル芳香族重合体の解析方法について説明する。一般的なステレン樹脂の分子量の測定においてはゲルバーミューションクロマトグラフィーによりステレン樹脂を分子サイズにより分別し、濃度検出器(例えば示差屈折率検出器)を用いてステレン樹脂濃度を検出し、一方アニオン重合により製造した单分散ポリスチレンを用いて作成した溶出時間と分子量の関係の検査線に基づき計算される分子量である。しかしながら分岐を有するポリマーはGPC溶媒中で分

(5)

特開平9-221574

7

8

い測定値を与える。

【0026】本発明の分岐状ポリスチレンの解析にはGPC-光散乱法とGPC示差屈折率法の両方をもちいることで実施される。GPC-光散乱法とは溶液に光をあてると溶液中の溶質にもとづいた光の散乱光によるゆらぎを測定する。このゆらぎは溶質分子の熱運動が原因で溶質分子が高分子であるほどゆらぎが大となる。希薄溶液でこのゆらぎの程度を観察して分子の大きさを測定するのが光散乱法(GPC LALLS法)による分子量測定の原理である。GPC-光散乱法では分子サイズによらず同じ分子量であれば溶出位置が異なっても同一分子量を与える。

【0027】アニオン重合でブチルリチウムにより重合したプレポリマー及びそれにカップリング剤を入れ、カップリング反応させて得られるポリマーのGPC-光散乱法によるMwLをそれぞれ測定することにより分子量のシャンプから分岐度が求められる。分岐度と分子量既知の分岐ポリマーとアニオン重合のリニアー単分散ポリマー又は分岐がほとんどないと考えられるラジカル重合のリニアー多分散ポリマーを用いて分岐ポリマーとリニアーポリマーのブレンド比を変化させたサンプルを調整し、GPC-光散乱法によるMwLとGPC-R I法によるMwRを測定する。MwL/MwRはポリマー中の分岐成分が多いほど大きな値となるために、サンプル中の分岐のポリマー成分の量を示す指標となる。

【0028】ブレンド物中の分岐ポリマーの重量%とMwL/MwRの値に基ずき検査液が作成できる。この検査液を用いて未知サンプル中の分岐ポリマーの濃度を知る事が可能である。難燃樹脂組成物からの分析方法としてはMEKなどのポリマーの良溶媒を用いてサンプルを溶解し、組成物中のゲル、三酸化アンチモンなどの無機質などの不溶解分を遠心分離で除去し、可溶分にアルコールなどの溶媒を用いて難燃剤とポリマーを分離し、このポリマーを上記GPC分析を実施することで分岐成分の定量ができる。

【0029】本発明の(B)成分として用いられる難燃剤とはハロゲン系難燃剤及びまたはリン系難燃剤をいい、必要に応じて酸化アンチモンを含むものをいう。本発明に用いられるハロゲン系難燃剤としてはハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。

【0030】好ましくはデカブロムジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレンなどであり、ハロゲン化ビス

フェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ジブロムビスフェノールF、テトラブロムビスフェノールF、ジクロロビスフェノールF、テトラクロロビスフェノールF、ジブロムビスフェノールS、テトラブロムビスフェノールS、ジクロロビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールS等が挙げられる。

【0031】本発明に用いられる有機リン化合物は、例えばホスフィン、ホスフィンオキサイド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステルなどである。より具体的にはトリフェニルfosfate、メチルネオベンチルfosfate、ベンタエリスリトールジエチルジfosfate、メチルネオベンチルfosfate、フェニルfosfate、ベンタエリスリトールジフェニルジfosfate、ジシクロベンチルハイポfosfate、ジネオベンチルハイポfosfate、フェニルビロカテコールfosfate、エチルビロカテコールfosfate、ジビロカテコールハイポジfosfateである。

【0032】特に有機リン化合物として芳香族系モノリン酸エステル、芳香族系縮合リン酸エステルが好ましい。リン酸エステルの中でも芳香族系モノリン酸エステルとしてはトリフェニルfosfate、トリケレシルfosfate等が好ましく、また、芳香族系モノリン酸エステルと芳香族系縮合リン酸エステルの併用が耐撃発生、耐衝撃性、耐熱性及び流動性のバランスの上から好ましい。

【0033】本発明の(B)成分として必要に応じて用いられる酸化アンチモンは、(B)成分としてハロゲン系難燃剤を用いる場合に用いられる。酸化アンチモンは含ハロゲン化合物が難燃剤として用いられる場合に難燃助剤として有効に作用する。酸化アンチモンとしては三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモンである。酸化アンチモンはハロゲン系難燃剤に対して5~50重量%添加される。

【0034】本発明では難燃樹脂組成物の難燃性能または耐炎性能そのものについては特に規定していない。本発明の効果はアニオン重合法によるビニル芳香族重合体成分の特定量以上を樹脂マトリックス成分として含有させることにより、難燃化処理を施す事で問題となる物性の低下が僅かであり、結果として流動性と物性のバランスに優れる難燃樹脂組成物が得られる点にある。すなわち、添加する難燃剤の量に応じてUL94の耐炎性試験規格のvertical burning法で94V-0(非滴下)、94V-1(非滴下)、94V-2(滴下)を満足する組成を作り分けることが可能で、いずれの場合も流動性と機械的強度のバランスのとれた難燃樹脂組成物が得られる。

(6)

特開平9-221574

9

押出機等にて溶融混練する。難燃樹脂組成物には必要に応じて高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、ポリジメチルシリコサン、ヒンダードフェノールなどの安定剤、顔料、可塑剤、着色防止剤などの添加剤を添加することが出来る。

## 【0036】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは本発明の範囲を同等制するものではない。なを、実施例、比較例における測定は以下に記述する方法に従った。

## (1) アイソット衝撃試験

ASTM-D256に準拠する方法で23°Cで測定した。

## (Vノッチ、1/8インチ試験片)

## (2) ピカット軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(3) メルトフローレート(MFR)流動性の指標としてASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、溶融温度200°Cの条件で10分あたりの押出し量(g/10分)から求めた。

## 【0037】(4) 難燃性の評価

\* UL-94に準拠したVB(vertical burning)法にて評価  
(1/8インチ試験片)

(5) 分子量の測定及び分歧状ビニル芳香族重合体の解析

GPCクロマトグラフとして京ソー(株)製(HLC-8020、示差屈折率検出器内蔵)、同社製分能カラム(TSKgel-GMH<sub>n</sub>を3本使用)、同社製光散乱検出器(LS-8000)を用いて、散乱角5°、光源: 5mW(He-Neレーザー)、温度38°C、溶媒テトラヒドロフラン、サンプル濃度1、1wt/v%, サンプリングピッチ1/0.4(回/秒)で測定した。

【0038】実施例、比較例で用いる各成分は以下の参考例で調整したもの等を用いた。

参考例1(ラジカル重合ゴム変性ポリスチレンA1の調整)

ポリブタジエン(日本ゼオン(株)製、ニボール12.20SL)をステレンに溶解し、エチルベンゼン及び、t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネートを少量加え、最終的に下記の組成の重合原液を調合した。(単位: 重量部)

	*	9.8
	- ポリブタジエン	76.8
	- スチレン	13.0
	- エチルベンゼン	0.04
	- t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート	0.02
	- α-メチルスチレン2重体	0.10
	- ポリジメチルシリコサン	

【0039】上記重合原液を、各々の内容積が6.2リットルの競合機つき3槽式反応機に2.2リットル/hにて連続的に送液した。第一反応機出口の固形分濃度が38重量%になるよう反応機内温度を調整した。更に第三反応機出口の固形分濃度は80重量%になるよう反応機内温をコントロールした。次いで230°C、真空下の脱揮装置に送り込み、未反応のスチレン及びエチルベンゼンを除去し、押出機にて造粒し、ペレット状のゴム変性ポリスチレンA1を得た。A1中のポリブタジエンの割合は、12.3重量%であった。A1のメチルエチルケトンの不溶解分より求めた分散相重合は30重量%であり、連続相は70重量%であった。またメチルエチルケトン可溶分のGPCより求めた連続相の重合平均分子量及び数平均分子量はそれぞれ22.0万、8.1万であった。なを分散相の平均粒子径は1.5μmであり、トルエンにたいする膨脹指数は9.5であった。

【0040】参考例2(分歧状ポリスチレンB1、B2の調整)

塗素置換した誘導競合機付きオートクレーブ中にスチレン7.0kg、シクロヘキサン35kgを仕込み温を5

30 ち込み反応を開始した。5分後反応機内温は87°Cに上昇した。反応液を少量サンプリングし、メタノール中で沈殿させ、反応を停止させた。カップリング反応前のブレボリマーの重量平均分子量は5.4万、数平均分子量は5.2万であり、Mw/Mn = 1.038であった。次いでカップリング剤として、テトラグリシル1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(以下TEDと略記する。)を16g含有する20%THF溶液を打ち込みカップリング反応を開始した。反応機内温を70°Cにコントロールして20分間カップリング反応をおこなった。反応液を多量のメタノール中に取り出し分歧状ポリスチレンB1を回収した。このもののGPCから重合平均分子量は13.7万、数平均分子量は11.0万であった。

【0041】GPCチャートは図1に示した通りであり、TEDカップリングにより高分子量化したカップリングポリマーと一部未カップリングの低分子量ポリマーの2山分布であった。高分子量成分の重合平均分子量は15.5万であり、低分子の未カップリング成分の重合平均分子量が5.4万であったことからTEDカップリ

(7)

特開平9-221574

11

一が形成される理由は、立体障害のため4番目のエボキシ基に末端活性のポリスチレンが反応しにくいためと考えられる。高分子成分と低分子成分のクロマトグラムの面積比より3分岐ポリマーの含有量は87重量%であった。

【0042】参考例2と同様にして、重合触媒であるn-ブチルリチウムの打ち込み量を調整することにより、カップリング前のプレポリマーの重合平均分子量を変化させたものを調整し、TEDによるカップリング反応をおこない分子量の異なる3分岐ポリマーB2を得た。B2の分岐結果及びメルトフローレートを表1に記す。

【0043】参考例3（4分岐状ポリスチレンB3、B4の調整）

塩素置換したオートクレーブにシクロヘキサン6kg、ステレンモノマー1.0kg仕込、内温を55°Cにコントロールした。次いでn-ブチルリチウム1.57gを含有する10%THF溶液を打ち込み重合を開始した。5分後反応機内温は83°Cに上昇した。20分間反応を続けた後反応液の一部をサンプリングし、GPC測定を実施した。このものの重合平均分子量は6.74万であった。次いでジ(トリクロロシリル)エタン0.82gを含有する20%THF溶液を打ち込み70°Cに内温をコントロールして20分間カップリング反応させた。参考例2と同様に処理して分岐状ポリスチレンB3を得た。このもののMwは重合平均分子量は27.2万であり、未カップリングは痕跡であった。このもののMw/Mnは1.05であり単分散に近い4分岐構造のポリスチレンであつた。6官能のカップリング剤を用いて4分岐構造のポリスチレンが得られた理由もカップリング剤にTEDを用いた際と同様に立体障害で4分岐構造以上にはなかなか反応しにくいためと思われる。

【0044】B3のポリマーと同様に、6kgのシクロヘキサン、1.0kgのステレンモノマーを仕込みオートクレーブの仕込み量を1.5倍用いて反応させ、カッ

12

プリング剤にジ(トリクロロシリル)エタン1.1gを用いて反応させた。カップリング前ポリマー重合平均分子量4.94万、カップリング後重合平均分子量20.20万の4分岐構造のポリスチレンB4を得た。

【0045】参考例4（リニアな単分散ポリスチレンL1、L2の調整）

オートクレーブにシクロヘキサン6.0kg、ステレンモノマー1.0kg仕込内温を40°Cにした。次いで激しく搅拌しながら重合開始剤としてn-ブチルリチウム0.52gを含有する20%シクロヘキサン溶液を打ち込んだ。5分後内温は65°Cに上昇した。発熱終了後20分搅拌をつづけ次いで反応液を多量のメタノールにあけてリニアーポリスチレンL1を得た。L1の重合平均分子量Mwは20.50万であり、Mw/Mnは1.02であった。同様にn-ブチルリチウムの添加量のみ0.90gにしてMw13.2万、Mw/Mn=1.08の単分散に近いリニアーポリスチレンL2を得た。

【0046】参考例5（リニア多分散ポリスチレンL3、L4の調整）

ゴム変性ポリスチレンA1の調整に用いた3槽式反応機に、ステレン、エチルベンゼンよりなる重合原液を連続的に送液し、熱重合開始により、リニア型ポリスチレン、L3を得た。分析結果及びメルトフローレートの値を表1に示す。他方、完全混合型反応機に、ステレン、エチルベンゼン、α-メチルスチレン2液体、t-ブチルバーオキシソプロピルカーボネートよりなる重合原液を連続的に送液し、リニア型ポリスチレン、L4を得た。分析結果及びメルトフローレートの値を表1に示す。

30 プロム化エボキシ樹脂：旭チバ（株）製F55臭素含有量59.0wt%

【0047】

【表1】

(8)

特開平9-221574

13

14

表 1

ポリスチレン サンプル	重量平均分子量 $M_w \times 10^4$	数平均分子量 $M_n \times 10^4$	分子量分布 $M_w/M_n$	*メルトフロレート (g/10mln)
B1 アニオン3分岐	13.7	11.0	1.24	44.6
B2 アニオン3分岐	15.2	12.5	1.20	32.1
B3 アニオン4分岐	27.2	25.9	1.05	14.0
B4 アニオン4分岐	20.2	18.5	1.09	25.2
L1 アニオン直鎖	20.6	20.1	1.02	3.4
L2 アニオン直鎖	13.2	12.2	1.08	20.2
L3 ラジカル直鎖	18.0	8.61	2.09	9.0
L4 ラジカル直鎖	25.0	11.8	2.21	2.5

\*ISO-R1133に準拠  
(200°C, 5kg荷重)

## 【0048】参考例6(分歧状ビニル芳香族直合体の定義)

ポリマーサンプル中の分歧状PSの定義を行う目的で参考例2と同様にしてTEDをカップリング剤に用いてMwL19.80万、Mw/Mn=1.09の3分岐単分散ポリマー(B-7)を調整した。B-7と分子量の近いMwL20.7万、Mw/Mn=2.00の市販の多分散ポリスチレン旭化成ポリスチレンGP680を用いてB-7/(B-7+680)×10%を0, 5, 10, 30, 50, 100の割合でTHFに溶解させてGPC ALLS, GPCR Iを用いてそれぞれMwL, MwRを測定し横軸にMwL/MwRを、縦軸にB-7/(B-7+680)×10%をとって検査線を作成し図2を得た。(ここで3分岐ポリマーを用いた理由は本発明では3分岐ポリマーが一番分歧数が少なく従ってM

wL/MwRの値が他の分歧数の多いポリマーを使用した場合より小さくなるためである)。

## 20 【0049】

## 【実施例】

## 実施例1~8及び比較例1~2

参考例1で調整したラジカル直合ゴム変性ポリスチレンA1、参考例で調整したポリスチレン及び難燃剤を表2の組成でブレンドし、二軸押出機を用いて溶融混練しベレット化して本発明の難燃樹脂組成物を調整した。ついで得られた難燃樹脂組成物を射出成形機で樹脂温220°Cで成形し、試験片を作成し、物性の評価を行った。各試験片の評価結果は表2に示す。

## 30 【0050】

## 【表2】

(9)

15

特開平9-221574

16

表 2

実施例、比較例	実 施 例								比較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
組成物の名称	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	H1	H2
ラジカル混合 ゴム変性 A1 ポリスチレン	70	70	70	60	70	80	60	50	70	60
B1 B2 B3 B4 芳香族 重合体 L1 L2 L3 L4	30	30	30	40	30	40	30	30	30	40
ゴム変性ビニル 芳香族重合体(A) の連続溶の MwL/MwR	1.41	1.4	1.45	1.53	1.04	1.04	1.60	1.60	1.63	1.68
触媒剤(B) プロム化ポリスチレン (バイオチェック部門) プロム化エキシ樹脂	22	22	20	20	20	20	22	17	22	22
トリフェニルホス ホート(TPP) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
物理評価 アイソブト衝撃強度 kg·cm/g	7.2	8	7.8	5.8	6.7	4.0	5.8	6.0	6.2	4.2
チャボングート強さ 2mm kgf/cm	92	45	22	23	8.2	9.5	23	23	10.0	5.1
MFR g/10 min	53.0	42.0	23.0	32.0	8.8	15.8	54	62	6.5	3.8
UL94 垂直燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

## 【0051】

【発明の効果】アニオン重合法によるビニル芳香族樹脂成分を樹脂マトリックスに含有する本発明の難燃樹脂組成物は、実施例、比較例に示したたごとく、難燃性を有し、かつ流動性と機械的強度のバランスにすぐれたものである。本発明の組成物は難燃性を要求される家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす

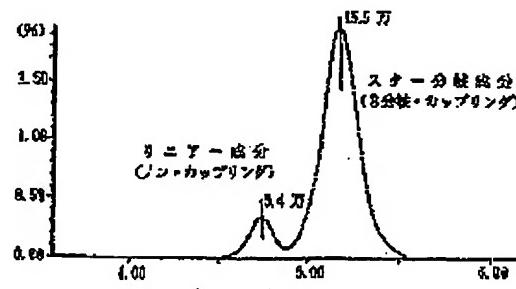
\* ず役割は大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】参考例2（分歧ポリスチレンB1）のGPCチャートである。

【図2】分歧ビニル芳香族重合体の定量用検査線である。

【図1】



(10)

特開平9-221574

【図2】

